



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POLYMERACE LAKTIDŮ V TAVENINĚ

POLYMERIZATION OF LACTIDES IN THE MELT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ondřej Horkel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

BRNO 2016



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0944/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Ondřej Horkel	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.	
Konzultanti:	Ing. Silvestr Figalla	

Název bakalářské práce:

Polymerace laktidů v tavenině

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše zaměřená na možnosti polymerace laktidů v tavenině
Cílem práce je experimentální ověření možností těchto polymerací
Zformulovat závěry a návrhy dalšího postupu

Termín odevzdání bakalářské práce: 20.5.2016

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Ondřej Horkel
Student(ka)

doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou polymerace laktidů v tavenině. Teoretická část se zabývá vlastnostmi kyseliny mléčné, laktidů, polylaktidů a současně využívanými metodami jejich výroby. V praktické části byla navržena sada tří experimentů, konkrétně závislost střední molekulové viskozitní hmotnosti na koncentraci katalyzátoru, na polymerizační teplotě a na polymerizačním čase. Toho bylo dosaženo pomocí měření kinematické viskozity na Ubbelohdeho viskozimetru. Pomocí těchto experimentů bylo zjištěno, že jedna z možných kombinací podmínek vedoucích ke vzniku polymeru o vysoké molekulové hmotnosti je následující: poměr koncentrací katalyzátor/monomer $1 \cdot 10^{-4}$, teplota polymerace 160 °C a doba polymerace 3 hodiny.

Abstract

This bachelor thesis deals with the problematics of Lactide polymerization in the melt. Theoretical part summarizes properties of lactic acid, lactides and polylactides as well as currently used methods of their preparation. In experimental part, a set of three experiments was designed, namely dependance of viscosity average molecular weight on catalyst concentration, polymerisation temperature and polymerisation time. This was achieved by measuring cinematic viscosity using Ubbelohde viscosimeter. As a result of these experiments, it was found that one of possible combinations of conditions resulting in high molecular weight polymers is the following: concentration ratio of catalyst towards lactide $1 \cdot 10^{-4}$, polymerisation teperature 160 °C and polymerisation time 3 hours.

Klíčová slova

Kyselina mléčná, laktid, polylaktid, polymerace, ROP, molekulová hmotnost.

Keywords

Lactic acid, lactide, polylactide, polymerisation, ROP, molecular weight.

HORKEL, O. *Polymerace laktidů v tavenině*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 42 s. Vedoucí bakalářské práce doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu mé Bakalářské práce, doc. RNDr. Jaroslavu Petrůjovi, CSc., za jeho cenné rady a připomínky při vypracovávání této práce. Dále bych rád poděkoval konzultantovi mé BP, Ing. Silvestru Figallovi, za nenahraditelnou pomoc při vypracovávání osnovy experimentu, psaní BP a samotném vykonávání experimentální části práce v laboratoři.

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Kyselina mléčná.....	8
2.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti	8
2.1.2 Výroba.....	9
2.2 Laktid	11
2.2.1 Fyzikální vlastnosti	11
2.2.2 Výroba.....	12
2.3 Polylaktid	13
2.3.1 Struktura, vlastnosti.....	13
2.3.2 Biodegradabilita	15
2.3.3 Aplikace	15
2.3.4 Viskozita.....	16
2.4 Polymerace.....	17
2.4.1 Přímá polykondenzace	17
2.4.2 ROP	18
2.4.3 Cín-oktoát.....	21
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
3.1 Použité chemikálie, přístroje a zařízení	23
3.1.1 Chemikálie	23
3.1.2 Přístroje a zařízení.....	23
3.2 Příprava vzorků polylaktidu	23
3.3 Analytické metody.....	25
3.3.1 Viskozimetrie	25
4. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	27
4.1 Závislost molekulové hmotnosti na koncentraci katalyzátoru.....	27
4.2 Závislost molekulové hmotnosti na teplotě polymerace	29
4.3 Závislost molekulové hmotnosti na délce polymerace	31
5. NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU.....	35
6. ZÁVĚR.....	36
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	37
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	41

9. SEZNAM OBRÁZKŮ	42
10. SEZNAM TABULEK.....	43
11. SEZNAM GRAFŮ	44

1. ÚVOD

Výroba plastů je v současnosti jedním z nejdůležitějších odvětví materiálového průmyslu. Během posledních několika desítek let však narůstá problém likvidace odpadu, který tato výroba tvoří. Konvenční plasty, jako například polyethylentereftalát (PETP) nebo polystyren, se za běžných podmínek rozkládají velice pomalu, což představuje problém pro životní prostředí. Jedním z plastů, jenž by mohl tento problém překonat, je právě polylaktid, polymer na bázi kyseliny mléčné.

PLA je termoplastický materiál, mezi jehož hlavní výhody patří možnost výroby z obnovitelných zdrojů, schopnost podléhat hydrolytickým a následně biodegradabilním reakcím a fyzikální a mechanické vlastnosti srovnatelné s konvenčně používanými polymery. Tyto vlastnosti z něj činí vhodného kandidáta na náhradu dosud používaných materiálů ve velkém okruhu aplikací, jako je například biomedicína nebo obalové plasty. Přetrvávající nevýhodou jsou relativně vysoké náklady na jeho výrobu.

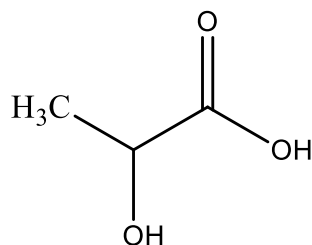
Z hlediska syntézy tohoto materiálu jsou možné dvě cesty. První je přímá polykondenzace kyseliny mléčné. Druhou je polymerace s otevřením kruhu laktidů (cyklických dimerů kyseliny mléčné, z anglického „ring-opening polymerization“, ROP). Tato je v současnosti metodou preferovanou, neboť poskytuje PLA s vyšší molekulovou hmotností. Tato práce se v experimentální části zabývá právě metodou polymerace s otevřením kruhu laktidů.

Cílem této práce je experimentálně ověřit možnost polymerace laktidu pomocí výše zmíněné ROP polymerace, a to metodou v tavenině. Dále má tato práce za cíl optimalizovat podmínky polymerace pro zvýšení molekulové hmotnosti výsledného polylaktidu a navrhnout další možný postup pro další optimalizaci výtěžků získaných tímto postupem.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Kyselina mléčná

Kyselina 2-hydroxypropanová, běžně známá jako kyselina mléčná (její strukturní vzorec vyobrazen na Obr. 1), je v přírodě běžně se vyskytující látkou.



Obr. 1 Strukturní vzorec kyseliny mléčné.

Dnes jde o látku hojně využívanou v celé řadě průmyslových odvětví, např. v chemickém, farmaceutickém, kosmetickém a v dalších. Mezi nejdůležitější použití této látky patří výroba biologicky odbouratelných plastů nebo použití jejích esterů (především ethyllaktát a butyllaktát) jako takzvaných „zelených rozpouštědel“, tedy rozpouštědel netoxických a citlivých k životnímu prostředí [1].

2.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Kyselina mléčná je bezbarvá tekutina, v pevném stavu tvořící bílé krystalky dobře rozpustné ve vodě. Její L-enantiomer je koncovým produktem mléčného kvašení sacharidů, je tedy přítomna například v kyselém mléku a zelí. Patří mezi tzv. α -hydroxykyseliny, tedy karboxylové kyseliny s hydroxyskupinou v poloze α . Jde o středně silnou kyselinu, po odštěpení protonu dochází ke vzniku ionu kyseliny mléčné, tzv. laktátu ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$) [2].

Molekula kyseliny mléčné obsahuje jeden chirální uhlík, jde tedy o látku schopnou stáčet rovinu polarizovaného světla. Dle jeho směru rozlišujeme dva enantiomery – kyselinu L-mléčnou (také označovanou jako kyselina (S)-mléčná) a D-mléčnou (jinak také (R)-mléčná).



Obr. 2 Kyselina (D)-(-)-mléčná (vlevo), kyselina (L)-(+)-mléčná (vpravo).

V případě ekvimolární směsi těchto dvou látek mluvíme o tzv. racemátu, jenž již rovinu polarizovaného světla nestáčí. V názvu jej označujeme předponami *rac*- nebo *racem*- [3].

Tab. 1 Vybrané fyzikální vlastnosti kyseliny mléčné [4].

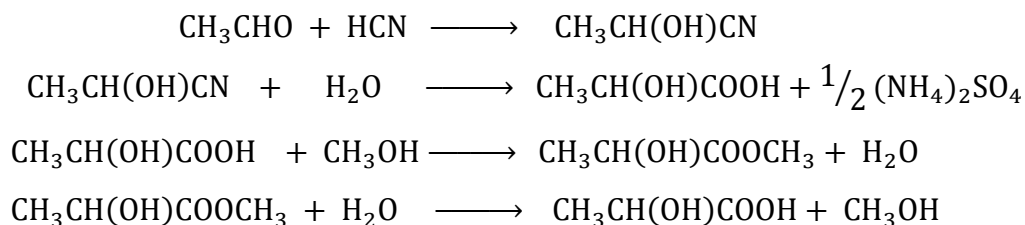
Vlastnost	Hodnota
CAS registrační číslo	50-21-5
Sumární vzorec	C ₃ H ₆ O ₃
Molekulová hmotnost (g·mol ⁻¹)	90,08
Bod tání – racemát (°C)	18
Bod tání – opt. čistá (°C)	53
Bod varu (°C)	122 (při tlaku 14 mmHg)
Rozpustnost ve vodě (hm. %)	86 (při teplotě 20 °C, použita k. L-mléčná)
Hustota v pevném stavu (g·cm ⁻³)	1,33 (20 °C)
Hustota v tekutém stavu (g·cm ⁻³)	1,186 (80,8% roztok ve vodě)
Viskozita (mPa·s)	28,5 (25 °C, 85,3% roztok ve vodě)
Konstanta pK _a	3,86

2.1.2 Výroba

Z hlediska průmyslové výroby jsou podstatné dvě cesty:

Chemická syntéza

Principem je reakce acetaldehydu s kyanovodíkem v tekuté fázi, za vysokého tlaku a v přítomnosti báze. Tím dojde k vzniku laktonitrilu. Ten je poté oddělen a přečištěn destilací. Poté je k němu přidána kyselina sírová a kyselina chlorovodíková, čímž dojde k hydrolyze laktonitrilu na kyselinu mléčnou. Ta je pak esterifikována methanolem na methyllaktát, jenž je znovu přečištěn destilací. Nakonec je methyllaktát kysele hydrolyzován na kyselinu mléčnou a methanol, jenž je recyklován a použit v další výrobě. Průběh procesu je znázorněn v následujících chemických rovnicích [5] [6].



Další způsoby chemické výroby zahrnují například bazicky katalyzovaný rozklad sacharidů, oxidaci propylenglykolu, oxidu uhelnatého a vody za vysoké teploty a vysokého tlaku nebo hydrolyzu kyseliny chloropropionové [5].

Výroba fermentací

Fermentace je metoda relativně rychlá, má vysokou výtěžnost a může vést selektivně k jednomu ze stereoizomerů nebo k jejímu racemátu. Jde o biochemický proces, při kterém je využita schopnost určitých mikroorganismů enzymaticky přeměňovat sacharidy (například glukózu, sacharózu nebo laktózu) na kyselinu mléčnou a ATP. V závislosti na zvoleném mikroorganismu je třeba dosáhnout velice specifických podmínek (hodnota pH, teplota, vlhkost atp.), aby byl zajištěn dobrý průběh přeměny [5].

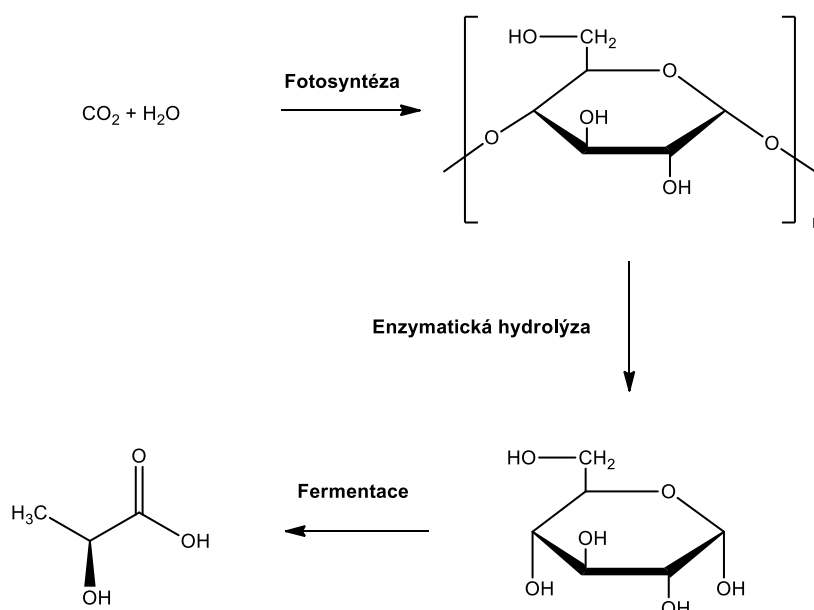
Ve snaze najít levné suroviny pro jejich fermentaci za účelem výroby kyseliny mléčné je testována celá řada potenciálních surovin. Látky nejčastěji používané za tímto účelem lze rozdělit do dvou skupin. První jsou monosacharidy a disacharidy, druhou pak polymerní substráty.

Monosacharidy a disacharidy

Teoreticky je možné k výrobě kyseliny mléčné použít jakýkoli uhlovodík obsahující pentosy nebo hexosy. Tato skupina uhlíkatých zdrojů zahrnuje například vedlejší produkty potravinářského průmyslu, jako je melasa a syrovátka. Melasa je výhodná tím, že má vysoký obsah sacharózy a je jí dostatek, tudíž je levná [7]. Syrovátka má oproti tomu vysoký obsah laktózy, což je výhodné především vzhledem k tomu, že laktosa je odpad, jehož odstranění představuje jeden problémů životního prostředí [8].

Polymerní substráty

Tyto látky obsahují polysacharidy, jež ve většině případů nelze mikroorganismy přímo asimilovat, tudíž je nutné provést nejdříve jejich hydrolýzu.

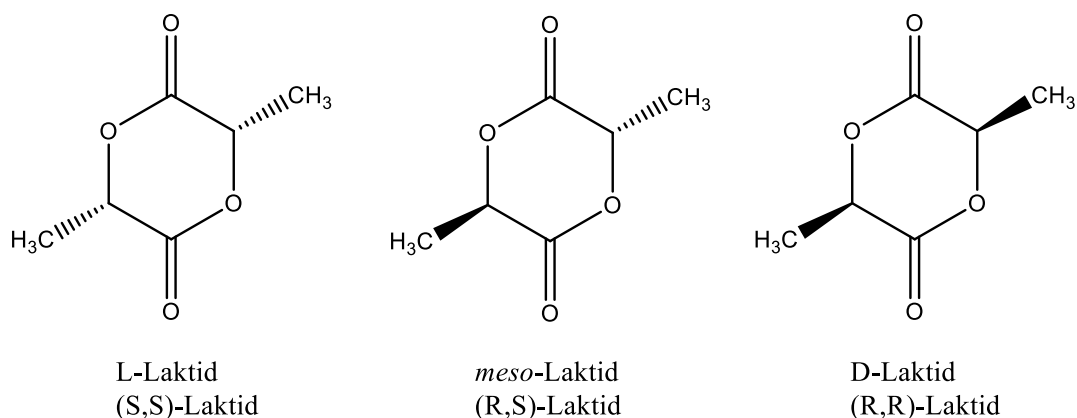


Obr. 3 Proces výroby kyseliny mléčné ze škrobu [9].

Příkladem vhodných materiálů z této skupiny jsou například takzvané škrobové materiály obsahují škrob, biopolymer složený z jednotek glukosy, obsahující složky amylosu a amylopektin. Příprava glukosy ze škrobových materiálů vyžaduje zkapalnění materiálů termostabilní α -amylasou a následné zcukřování α -amylasou a amyloglukosidasou, což zabraňuje zgelovatění škrobu. Výsledný roztok glukosy lze využít přímo jako zdroj pro produkci kyseliny mléčné. Proces vzniku kyseliny mléčné se škrobem a glukosou jako meziprodukty je znázorněn na Obr. 3 [10].

2.2 Laktid

Jde o dehydrovaný, cyklický dimer kyseliny mléčné (jeho chemický název je 3,6-dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion). Jelikož jeho atom obsahuje dva asymetrické uhlíky, laktid se vyskytuje ve třech různých izomerních formách v závislosti na typu vstupující kyseliny mléčné (čistá kyselina L-mléčná poskytuje L-Laktid, čistá kyselina D-mléčná D-Laktid, reakcí ekvimolárního množství obou enantiomerů vznikne *meso*-Laktid). Racemát L-Laktidu a D-Laktidu se označuje jako *rac*-Laktid [4].



Obr. 4 Tři izomerní formy laktidu [4].

2.2.1 Fyzikální vlastnosti

Jde o látku bez barvy a zápachu, jež tvoří bílé krystalky. Je rozpustná v chloroformu, methanolu a omezeně v benzenu [11]. Nejdůležitější fyzikální vlastnosti všech jejích forem jsou uvedeny v následující tabulce.

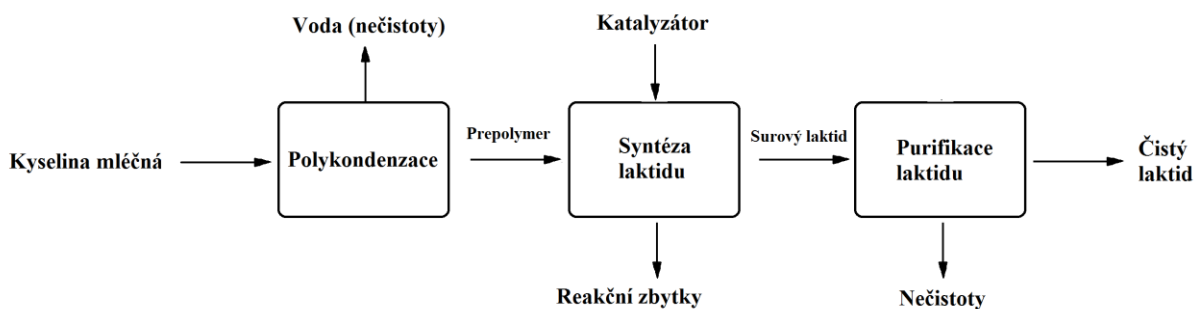
Tab. 2 Vybrané fyzikální vlastnosti všech forem laktidu [4].

Vlastnost	<i>D</i> -Laktid	<i>L</i> -Laktid	<i>meso</i> -Laktid	<i>rac</i> -Laktid
CAS	13076-42-6	4511-42-6	13076-19-2	116559-43-4
molekulová hmotnost (g/mol)	144,12	144,12	144,12	
teplota tání (°C)	96 – 97	96	53	125
Teplota varu (°C)				142 (20 mbar)
Teplo tání (J/g)		146	128	185
Teplo výparu (kJ/mol)		63		
Hustota (g/ml)		1,32–1,38	1,32–1,38	
Viskozita taveniny (mPa·s)		2,71 (110 °C)		
		2,23 (120 °C)		
		1,88 (130 °C)		

2.2.2 Výroba

Syntézu laktidu poprvé popsal francouzský chemik Théophile-Jules Pelouze v roce 1845, když se zabýval sebeesterifikací kyseliny mléčné. Jejím zahřátím se mu podařilo vytvořit nízkomolekulární, ve vodě nerozpustný prepolymer. Když tento dále destiloval, pozoroval vznik krystalků v jedné z destilačních frakcí. Správně odvodil jejich molekulární strukturu a látku nazval laktid [12]. V roce 1914 byla v patentu R. Gruetera a H. Pohla navržena zdokonalená procedura výroby laktidu. Ta zahrnovala sebeesterifikaci laktidu při teplotě 120 – 135 °C, proud vzduchu pro lepší odvod vznikající vody, katalýzu oxidem zinečnatým a následnou destilaci laktidu při 200 °C [13]. Tento postup již ve stejné podobě v dnešní době využíván není, hlavní inovací oproti tomuto procesu je používání sloučenin cínu jako katalyzátoru. Ten má oproti předchozím katalyzátorům hned několik výhod. Jednak při jejich používání dochází k relativně malému stupni racemizace. Dále jde o poměrně málo toxické sloučeniny. Důležité je také, že procedura použitelná k jeho odstranění z PLA je dobře známa [14]. Jedním příkladem současně používaných podmínek je teplota 200 °C a polymerizační čas 1 hodina za použití cín-oktoátu [15] [16].

V principu je výroba laktidu rozdělena do dvou kroků. V prvním kroku je připraven tzv. prepolymer, tedy nízkomolekulární PLA (běžně v rozmezí 1 000 – 5 000 g·mol⁻¹). Tento je poté v druhém kroku depolymerován při zvýšené teplotě, sníženém tlaku a za katalýzy, čímž dojde ke vzniku laktidu [4]. Celý proces je schematicky znázorněn na následujícím obrázku.

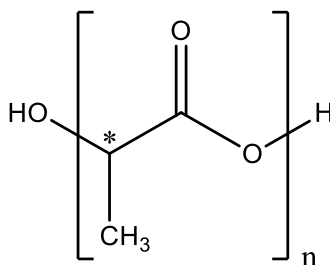


Obr. 5 Schéma výroby laktidu termální katalytickou depolymerací oligomeru kyseliny mléčné [4].

Další, modernější způsob, je přímá syntéza laktidu přes transesterifikační reakci. Výchozí směs může kromě samotných esterů obsahovat ještě malé množství kyseliny mléčné a jejího oligomeru. Proces je realizován v inertní atmosféře a za katalýzy sloučeninami titanu [17].

2.3 Polylaktid

Jde o alifatický polyester kyseliny mléčné, jenž díky svým dobrým mechanickým vlastnostem a životní prostředí nezatěžující povaze své výroby patří mezi nejslibnější polymerní materiály současnosti. Díky své biodegradabilitě, biokompatibilitě a bioabsorbovatelnosti byl PLA jako první využíván v biomedicínských aplikacích, a jejich důležitou součástí je dodnes [4] [18].



Obr. 6 Strukturní vzorec PLA.

2.3.1 Struktura, vlastnosti

PLA o vysoké molekulové hmotnosti je lesklý, tuhý, bezbarvý termoplast. Jelikož kyselina mléčná, popřípadě laktid, obsahují chirální atomy uhlíku, rozlišujeme tři izomerní formy PLA: Poly-D,D-Laktid (PDDLA), Poly-L,L-Laktid (PLLLA) a Poly-D,L-Laktid (PDLLA, též *meso*-Laktid). Jejich poměr a vzájemné uspořádání v řetězci potom do velké míry ovlivňuje výsledné vlastnosti polymeru. Vlastnosti potřebné pro konkrétní aplikaci je tak možno ovlivňovat vhodnou kopolymerací D, L a *meso*-Laktidu [19] [20].

Tacticita

Tyto vlastnosti PLA závisí na mnoha faktorech, z nichž jeden z nejdůležitějších je stereochemie. Vzájemné uspořádání typů konfigurace na chirálních centrech v jeho opakujících se jednotkách se označuje jako tacticita. Obecně existují tři typy [4] [21]:

- Izotaktický polymer – všechna chirální centra mají stejnou konfiguraci (AAAAAA).
- Syndiotaktický polymer – konfigurace chirálních center se střídá (ABABAB).
- Ataktický polymer – konfigurace chirálních center je náhodná (AABABBB).

Chemické vlastnosti

Molekulová hmotnost, makromolekulární struktura a krystalinita PLA je silně proměnlivá v závislosti na reakčních podmínkách procesu polymerace. Ze tří možných izomerních forem, Poly-D-Laktid a Poly-L-Laktid jsou krystalické, kdežto Poly-D,L-Laktid je amorfní. To znamená, že míru krystalinity produktu lze upravit poměrem těchto stereoforem. Stejně jako u ostatních polymerů obecně, se zvyšující se molekulovou hmotností PLA se zvyšuje jeho pevnost díky zvyšujícím se třecím silám mezi molekulami. Dále vzrůstá jeho odolnost vůči rozpouštědlům, jeho bod tání (T_m) a bod skelného přechodu (T_g), jeho viskozita a náročnost na zpracování [22].

Fyzikální a mechanické vlastnosti

PLA má v porovnání s tradičně používanými termoplasty poměrně dobré mechanické vlastnosti. Výčet vybraných vlastností a jejich srovnání s jinými konvenčními termoplasty je uveden v následující tabulce:

Tab. 3 Porovnání některých fyzikálních a mechanických vlastností PLA v porovnání s PS a PETP [23].

<i>Vlastnost</i>	<i>PLA</i>	<i>PS</i>	<i>PETP</i>
Pevnost v tahu (MPa)	68	45	57
Tažnost (%)	4	3	300
Pevnost v ohybu (MPa)	98	76	88
Modul pružnosti v ohybu (MPa)	3 700	3 000	2 700
Rázová houževnatost Izod ($J \cdot m^{-3}$)	29	21	59
Teplota měknutí dle Vicata ($^{\circ}C$)	58	98	79
Hustota ($g \cdot cm^{-3}$)	1,26	1,05	1,4

Specifická hustota PLA je nižší než u PETP, ale vyšší než hodnoty většiny konvenčních polymerů (tyto mají povětšinou svou specifickou hustotu v rozmezí 0,8 až 1,1 g·cm⁻³), včetně PS. Jeho tuhost, pevnost, rázová houževnatost a elasticita, důležité vlastnosti pro aplikace v obalových plastech jako například nápojové lahve, jsou svými hodnotami blízké hodnotám PETP. Orientovaný PLA film si dokáže udržet přehyb nebo zkroucení, což jsou vlastnosti typické pro papír nebo fólii, avšak netypické pro plastické filmy. Tyto vlastnosti v kombinaci s jeho vysokým modulem pružnosti v ohybu a čírostí jsou srovnatelné s celofánem. Optické vlastnosti PLA jsou do velké míry závislé na způsobu výroby a na aditivech, zejména krystalinita výrazně snižuje jeho průhlednost. Amorfni PLA má poměrně dobré optické vlastnosti, zejména dobrou transmitanci [4] [24].

2.3.2 Biodegradabilita

Jde o jednu z nejdůležitějších vlastností PLA a zároveň o vlastnost, jež jej odlišuje od jinak podobných konvenčních termoplastů. Za vysoké teploty a vysoké vlhkosti, tedy za podmínek typických pro aktivní kompost, PLA zdegraduje a rozloží se v řádu týdnů či měsíců. Primárním mechanismem této degradace je hydrolýza následovaná napadením rozložených zbytků bakteriemi. Přirozená degradace PLA je tedy dvoustupňový proces. V první fázi řetězce o vysoké molekulové hmotnosti hydrolyzují na oligomery o nižší molekulové hmotnosti. Rychlost tohoto procesu je urychlena přítomností kyselin či zásad a je do velké míry závislá na teplotě a vlhkosti. Rozměry vzorku, jeho krystalinita a příměsi jsou dalšími faktory ovlivňujícími rychlost degradace a tato probíhá jak za aerobních, tak za anaerobních podmínek. V druhé fázi dojde k napadení oligomomerů mikroorganismy a jeho rozklad na oxid uhličitý a vodu. Za podmínek běžného využívání je však PLA poměrně stabilní a schopný udržet si svou molekulovou hmotnost a mechanické vlastnosti i několik let [25].

2.3.3 Aplikace

Díky biodegradabilitě popsané v předchozí kapitole nebyl PLA dlouho považován za konkurenceschopný materiál, neboť byla tato vlastnost vnímána jako nevýhoda. V současné době je však již tato jeho vlastnost ceněna, neboť je užitečná při aplikacích, kde je znovuzískávání polymeru nepraktické a nežádoucí, například v medicínských aplikacích nebo v zemědělství při výrobě mulčovacích fólií a pytlů. Navíc je díky ní polymer šetrný k životnímu prostředí, což je vlastnost v současnosti stále více vyhledávaná [25].

Celkově největší množství polylaktidu (až 70 % produkce) je určeno pro obalové materiály. PLA má pro tuto aplikaci dobré mechanické vlastnosti, je průhledný, jeho bariérové vlastnosti jej činí vhodným pro vyrábění obalů například pro pečivo, ovoce a zeleninu. Pro balení tekutin, jako je například džus nebo mléko, nedokáže PLA zadržovat vodu dostatečně účinně, aby byl zachován objem obsažený v nádobě po celou dobu trvanlivosti [26].

Firma Cargill Dow v současnosti nabízí tyto aplikace pro PLA: jednorázové nádoby a příbory, výrobky z netkané textilie, tkané výrobky, obaly na jídlo, skládané kartony, filmy, součásti elektronických zařízení, karty, lahve na tekutiny, oděvy a materiál na 3D tisk [27].

2.3.4 Viskozita

Viskozita je jednou ze základních charakteristik hmoty v kapalném skupenství. Vyjadřuje odpor kapaliny vůči pohybu, toku a je projevem vnitřního tření kapaliny. Čím vyšší viskozitu kapalina má, tím hůře teče. Tímto pohybem nemusí být míněn jen pohyb celého objemu kapaliny, ale také i pohyb tělesa v jinak klidné kapalině.

Síla F potřebná k překonání vnitřního tření mezi dvěma vrstvami kapaliny o ploše A , jejichž vzájemná vzdálenost je dy a rychlost dv , je popsána vztahem,

$$F = -\eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

kde výraz dv/dy představuje gradient změny rychlosti proudění. V praxi se lze setkat se dvěma typy viskozity, kinematickou, značenou ν , a dynamickou, značenou η . Jejich vztah je dán rovnicí,

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2)$$

kde ρ je hustota dané kapaliny.

Kinematická viskozita

Tento druh je uvažován v případě, když je tok kapaliny vyvolán gravitací, je zde totiž zahrnut i vliv gravitační síly. Základní jednotkou kinematické viskozity je $[m^2 \cdot s^{-1}]$.

Dynamická viskozita

Je popisována Newtonovým zákonem, jenž říká, že viskozita je konstantou úměrnosti mezi působícím napětím a gradientem rychlosti mezi dvěma sousedícími vrstvami proudící kapaliny. Často se dynamická viskozita vyjadřuje ve formě závislosti tečného napětí na gradientu smykové rychlosti, jak je uvedeno v následujícím vztahu [28].

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

Viskozita roztoku makromolekulárních látek

V roztoku makromolekulárních látek rozlišujeme dvě fáze – fázi tvořenou rozpouštědlem (disperzní prostředí, spjitá fáze) a fázi tvořenou polymerem (disperzní podíl, rozptýlená fáze). Soustava obsahující alespoň dvě fáze nebo složky se označují jako disperzní soustava. Z hlediska chování těchto systémů při toku se jedná o tzv. nenewtonovské kapaliny. Aby byly vystiženy odlišnosti od chování newtonovských kapalin, bylo zavedeno několik nových veličin. První z nich je tzv. relativní viskozita, jejíž vztah je uveden v rovnici,

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (4)$$

kde η je viskozita disperzní soustavy a η_0 je viskozita disperzního prostředí. Obě veličiny jsou udávány v $[Pa \cdot s]$. Další veličinou je specifická viskozita, udávající poměrný přírůstek viskozity. Vztah je uveden v následující rovnici.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (5)$$

Další potřebnou veličinou je redukovaná viskozita η_{red} , jejíž vztah je popsán následující rovnicí,

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (6)$$

kde c je koncentrace (molární, hmotnostní, objemový zlomek). Další veličinou je tzv. limitní viskozitní číslo, označované $[\eta]$.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (7)$$

Limitní viskozitní číslo má jednotku $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$.

Viskozita disperzních soustav roste s rostoucí molekulovou hmotností disperzního podílu. Závislost limitního viskozitního čísla na molekulové hmotnosti je popsána tzv. Mark-Houwinkovou rovnicí,

$$[\eta] = K_{\theta} \cdot M_r^a \quad (8)$$

kde hodnoty K_{θ} a a jsou Mark-Houwinkovy parametry (konstanta K_{θ} je udávána v $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$, konstanta a je bezrozměrná) [29].

Poslední důležitou rovnicí je vztah mezi limitním viskozitním číslem, specifickou viskozitou a koncentrací, jenž vypadá následovně:

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c[1 - k_{SB}(\frac{\eta}{\eta_0} - 1)]} = \frac{\frac{t}{t_0} - 1}{c[1 - k_{SB}(\frac{t}{t_0} - 1)]} \quad (9)$$

kde k_{SB} je tzv. Schultz-Blaschkova konstanta. Při malých koncentracích zde lze viskozitu nahradit časy průchodu roztoků viskozimetrem [4].

2.4 Polymerace

Příprava polylaktidu je možná dvěma způsoby. Prvním je takzvaná polymerace s otevíráním kruhu cyklického dimeru laktidu, v originále ring-opening polymerization (užívá se zkratky ROP). Druhým je přímá polykondenzace, jež se však používá poměrně málo, neboť jde o rovnovážnou reakci, a její rovnováha je vznikající vodou posunována v každém kroku reakce zpět k reaktantům, a tudíž je obtížné získat produkt o vysoké molekulové hmotnosti [4].

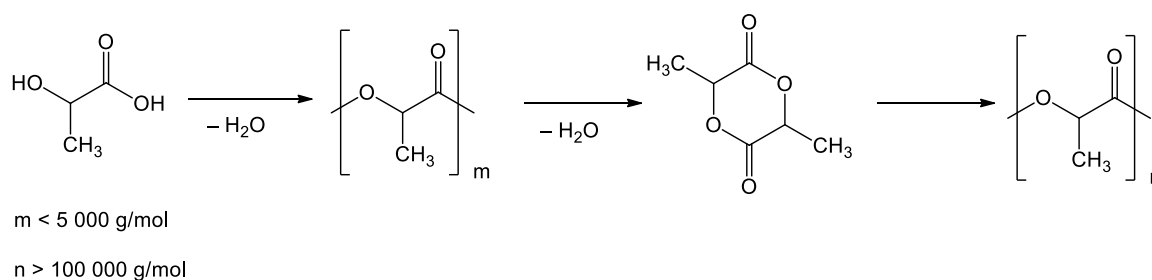
2.4.1 Přímá polykondenzace

Tato metoda polymerace je nejjednodušší a nejlevnější možností, jak připravit PLA [30]. Avšak, jak již bylo zmíněno v předchozím oddíle, u tohoto postupu je obtížné dosáhnout vysokých molekulových hmotností, a je obtížné připravit polymer s požadovanými mechanickými vlastnostmi. Vzhledem k potřebě dosáhnout způsobu výroby, jenž by byl zároveň levný a produkoval kvalitní PLA, jsou nadále zkoumány způsoby, jak tento problém překonat. Jednou z možností je využití vhodného rozpouštědla [31]. Další možností je polykondenzace v tavenině následovaná polykondenzací v pevné fázi [32]. Třetí možností je použití tzv. „spojovacích činidel“ (z angl. „linking agents“), tedy látek se dvěma funkčními

skupinami, které mají schopnost vzájemně spojovat řetězce polymeru [4]. O komerční výrobu PLA touto cestou se pokouší například společnost Mitsui Chemicals Co. z Japonska [18].

2.4.2 ROP

Polymerace s otevíráním kruhu (takzvaná ROP, z anglického „ring-opening polymerization“) je v současnosti nejvýhodnější metodou pro výrobu vysokomolekulárního PLA. Výhodou oproti přímé polykondenzaci je možnost poměrně přesného řízení stereochemického složení, čímž se dají ovlivnit výsledné vlastnosti polymeru. Tyto výhody mají za následek, že téměř všechna průmyslová výroba PLA je dnes založena na metodě ROP [26].



Obr. 7 Schéma přípravy PLA metodou ROP

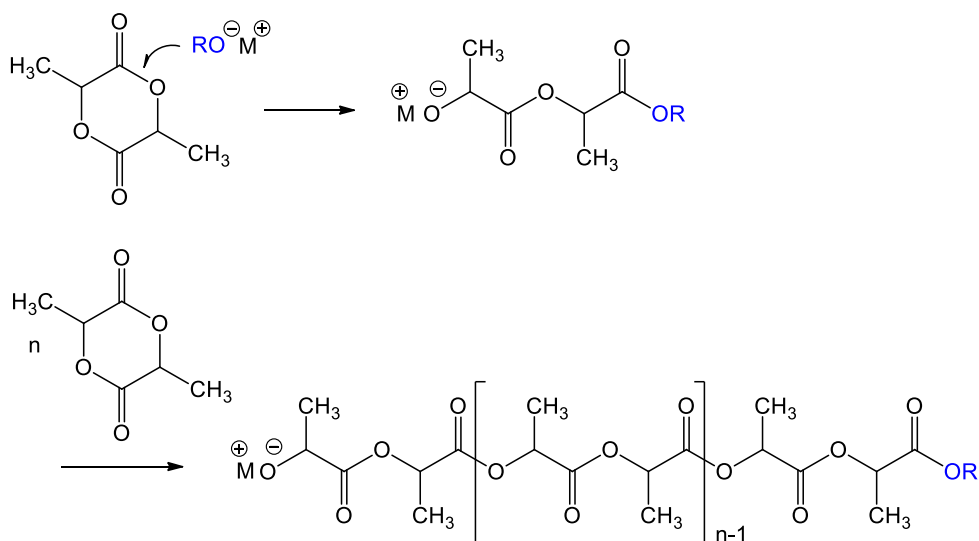
Při průmyslové výrobě PLA pomocí ROP je obvykle ze všeho nejdřív připraven prepolymer o nízké molekulové hmotnosti (běžně pod $5\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) kondenzací vodného roztoku kyseliny mléčné. V dalším kroku je tento snížením tlaku a zvýšením teploty katalyticky (nejčastěji pomocí $\text{Sn}(\text{Oct})_2$) depolymerován na laktid. Dle původní stereoizomerie kyseliny mléčné lze takto připravit všechny tři izomerní formy, tedy L-laktid, D-laktid a *meso*-laktid. Takto připravená směs obsahuje kromě laktidu stále kyselinu mléčnou, její lineární dimer, vyšší oligomery a vodu. Tyto nečistoty je třeba v následujícím kroku odstranit. To se nejčastěji provádí roztavením směsi a oddestilováním laktidu pomocí vakuové destilace. Následuje závěrečný krok, tedy samotná katalytická polymerace s otevřením kruhu, jež poskytne polylaktid s vysokou molekulovou hmotností (nad $100\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Případný zbývající monomer nebo dimer je vakuově odstraněn a navrácen na začátek procesu [26].

Metoda polymerace s otevřením kruhu byla poprvé provedena americkým chemikem jménem Wallace Carothers v roce 1932, avšak teprve v roce 1954 dokázala společnost DuPont zdokonalit techniku purifikace laktidů, a tím dosáhla dostatečně vysokých molekulových hmotností [33]. Z hlediska provedení lze využít prakticky téměř všech známých technik, jako je bloková polymerace, roztoková polymerace nebo polymerace v tavenině, poslední zmíněná je však považována za nejjednodušší [4].

Aniontový mechanismus ROP

Metoda využívající nukleofilní látky jako iniciátory [34]. Reakce je iniciována atakem negativně nabitého atomu, a to v případě laktidu na uhlík karbonylové skupiny. To způsobí narušení vazby mezi kyslíkem a uhlíkem karbonylové skupiny, a tím otevření kruhu a vznik lineárního polyesteru s alkoxidovým aktivním koncem (znázorněno na Obr. 8) [35].

Zatímco ROP čtyřuhlíkatých kruhů (tzv. β -laktonů) probíhá jak štěpením vazby mezi kyslíkem a uhlíkem karbonylové skupiny, tak mezi kyslíkem a alkylovou skupinou, větší laktony, jmenovitě právě PLA, reagují pouze cestou první, tedy útokem anionu na uhlík karbonylové skupiny a štěpením mezi kyslíkem a tímto uhlíkem [36].

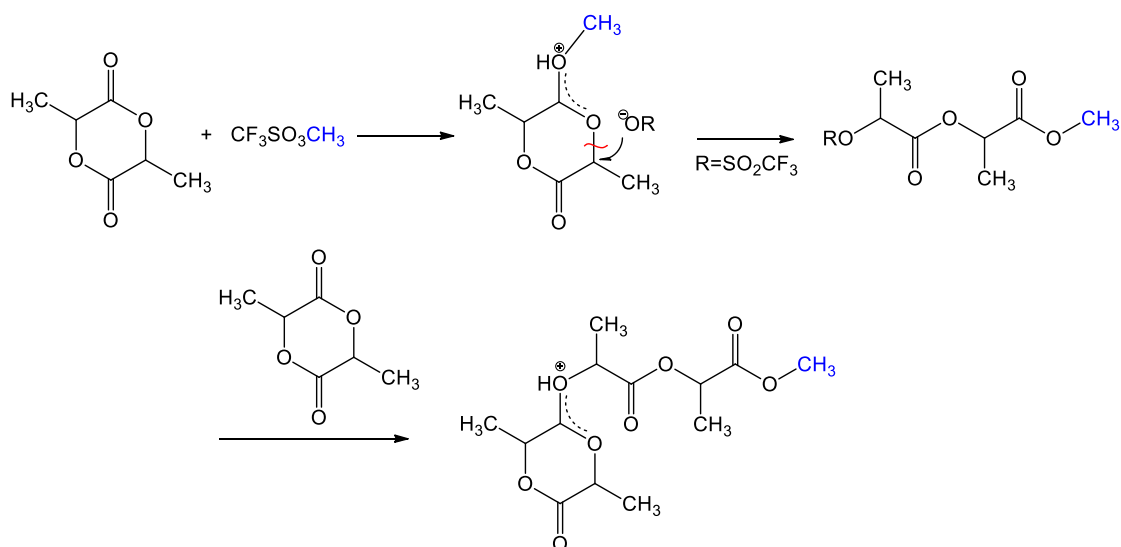


Obr. 8 Schéma aniontového mechanismu polymerace laktidů [35].

Iniciátory v případě tohoto typu polymerace jsou například organokovové sloučeniny, alkoxidy, aminy a alkoholy [35].

Kationtový mechanismus ROP

Zde se jakožto iniciátoru využívá elektrofilních látek. Iniciátor v monomeru rozštěpí vazbu mezi kyslíkem a alkylem a je sám zabudován do rostoucího řetězce (znázorněno na Obr. 9) [34]. Tato polymerace je o něco hůře říditelná a poskytuje polymer s relativně nižší molekulovou délkou, než je tomu u ostatních mechanismů. Důvodem je intramolekulární transesterifikace a jiné inhibiční reakce během polymerace [36].

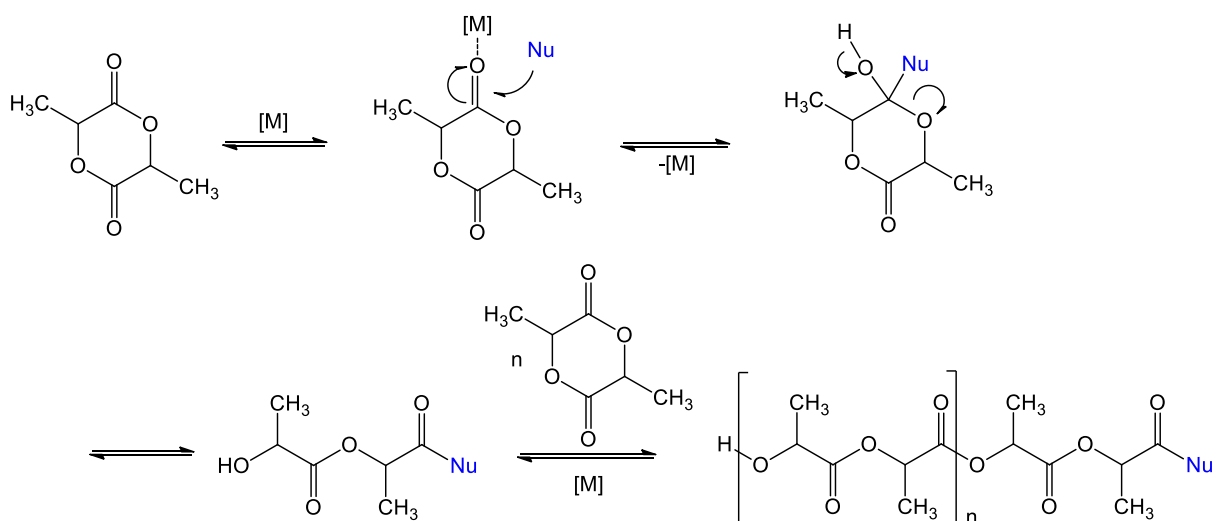


Obr. 9 Schéma kationtového mechanismu polymerace laktidu [36].

Mezi aniontové iniciátory se řadí například proton poskytující kyseliny (HCl, RCOOH, ...), Lewisovy kyseliny (AlCl₃, FeCl₃, ...) nebo stabilizované karbokationty (Et₃O⁺BF₄⁻) [36].

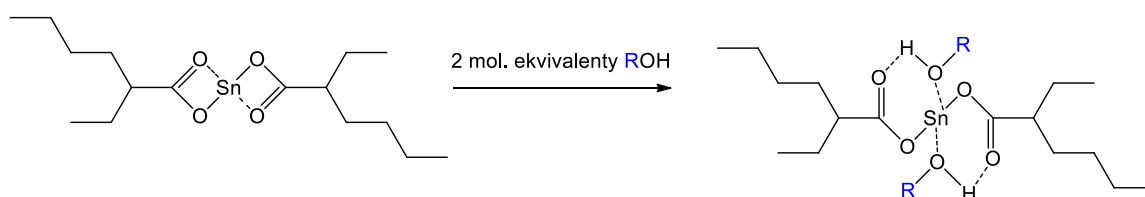
Koordinačně-inzerční mechanismus ROP

Polymerace tímto mechanismem umožňuje dobrou kontrolu struktury a délky řetězce, je proto ze tří zmíněných nejpoužívanější. Využívá se zde organokovových sloučenin, a dle jejich typu lze mechanismus rozdělit na dva typy. První možnost je, že organokovová sloučenina působí jako katalyzátor a aktivuje monomer vytvořením komplexu s karbonylovou sloučeninou (Obr. 10) Samotná polymerace je pak již iniciována jakýmkoliv nukleofilem, například alkoholem nebo vodou, jež mohou být do soustavy přidány nebo být přítomny jako nečistoty [37].

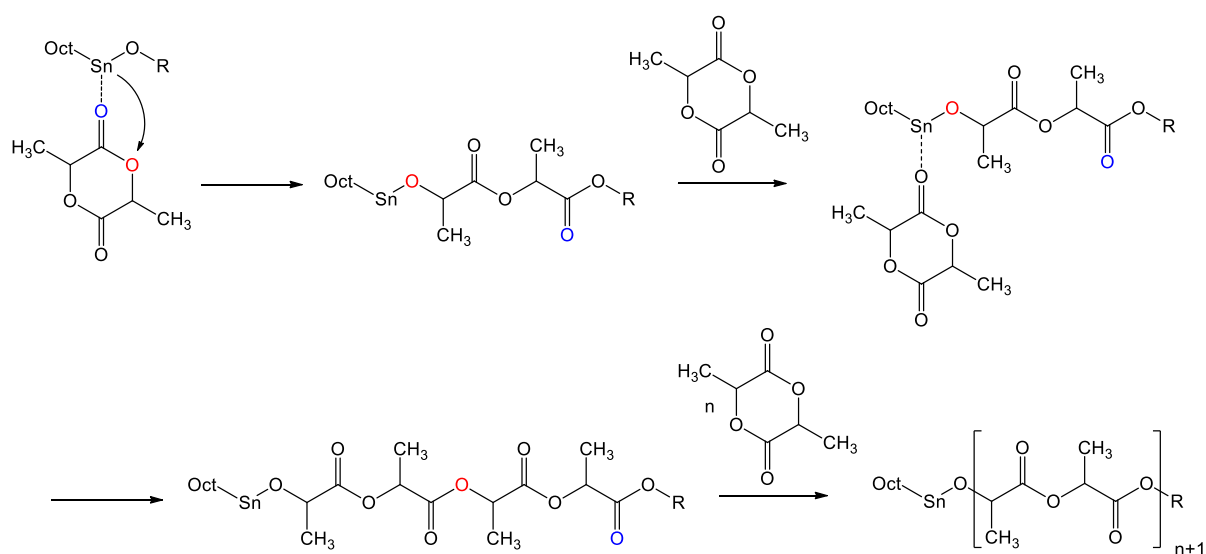


Obr. 10 Schéma ROP laktidu za katalýzy organokovovými sloučeninami v přítomnosti nukleofilu [40].

Sloučeniny kovů s volnými p-, d-, nebo f- orbitaly příznivé energie (alkoholáty kovů Mg, Sn, Ti, Zr, Fe, Al, Y, Sm a Zn) iniciují polymeraci koordinačně-inzerční cestou [37]. Během reakce dochází k narušení dvojné vazby karbonylového kyslíku na uhlík karbonylové skupiny a k inzerci kovu a alkoholátové skupiny iniciátoru. Navázaný kov polarizuje vazbu mezi kyslíkem a uhlíkem karbonylové skupiny, výsledkem čehož je poté zmíněný uhlík náchylnější k ataku nukleofilem (schéma znázorněno na Obr. 12). Na konci rostoucí strany řetězce zůstává během propagace napojený přes kyslík kov iniciátoru [38] [39]. Reakce je terminována hydrolýzou, jež na rostoucím konci řetězce vytvoří hydroxyskupinu. Druhý, nerostoucí konec řetězce, tvoří alkoholát z iniciátoru [39].



Obr. 11 Rovnice vzniku alkoholátového iniciátoru [40].



Obr. 12 Schéma ROP laktidu koordinačně-inzerčním mechanismem [41].

2.4.3 Cín-oktoát

Přestože existuje celá řada katalyzátorů, jež je možné při polymeraci použít, v současnosti je zdaleka nejpoužívanější sloučeninou tzv. cín-oktoát (cín-ethylhexanoát, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Mezi hlavní výhody této organokovové sloučeniny, jejíž strukturní vzorec je vyobrazen jakožto reagent na Obr. 11, patří především poskytování PLA o vysoké molekulové hmotnosti, malá míra racemizace, jednoduché zacházení, dobrá dostupnost a rozpustnost ve většině běžně

používaných rozpouštědel a v samotném polymeru. Navíc je Úřadem pro kontrolu potravin a léčiv schváleno použití cín-oktoátu při výrobě PLA pro potravinářský průmysl i přes mírnou toxicitu sloučeniny jako takové [35].

Jde o bezbarvou, případně lehce nažloutlou viskózní kapalinu s lehkým zápachem. Výroba probíhá následovně: nejdříve je kovový cín rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové, čímž dojde ke vzniku chloridu cínatého (SnCl_2). Poté je k látce přidán hydroxid sodný za vzniku oxidu cínatého, jenž je další reakcí s kyselinou 2-ethylhexanovou přetvořen na výsledný produkt. Výsledná látka může vzhledem k metodě výroby obsahovat nečistoty, například stopová množství sodíku [42].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem experimentální části bylo navrhnout postup pro přípravu polylaktidu za použití ROP v tavenině. V rámci tohoto postupu byla poté zkoumána závislost střední molekulové hmotnosti polymeru na několika proměnných, jmenovitě na koncentraci katalyzátoru, teplotě polymerace a době polymerace.

3.1 Použité chemikálie, přístroje a zařízení

3.1.1 Chemikálie

Pro syntézu polylaktidu byl použit L-laktid (přípraven dle postupu uvedeného v diplomové práci [43], přečištěný rekrystalizací). Jako katalyzátor byla použita směs cín oktoátu (Aldrich, 95%) a dekanolu (Aldrich, 99%). Další použité chemikálie byly toluen (Lachner, p.a.), ethanol, chloroform (VWR, HPLC) a dusík z tlakové lahve (SIAD, 4.7).

3.1.2 Přístroje a zařízení

Ubbelohdeho viskozimetr (typ I, kapilára 0,636 mm)

Dvojstupňová olejová rotační vývěva Lavat VRO 5/21

Termostatovaná vodní lázeň

Hliníkový termoblok vyhřívaný elektrickým vařičem s předřazeným regulátorem teploty

Analytické váhy Sartorius 2842

Vakuová linka

3.2 Příprava vzorků polylaktidu

Byly připraveny celkem tři série vzorků, každá k určení závislosti střední molekulové hmotnosti na jiné veličině, níže uvedený postup je však pro všechny shodný.

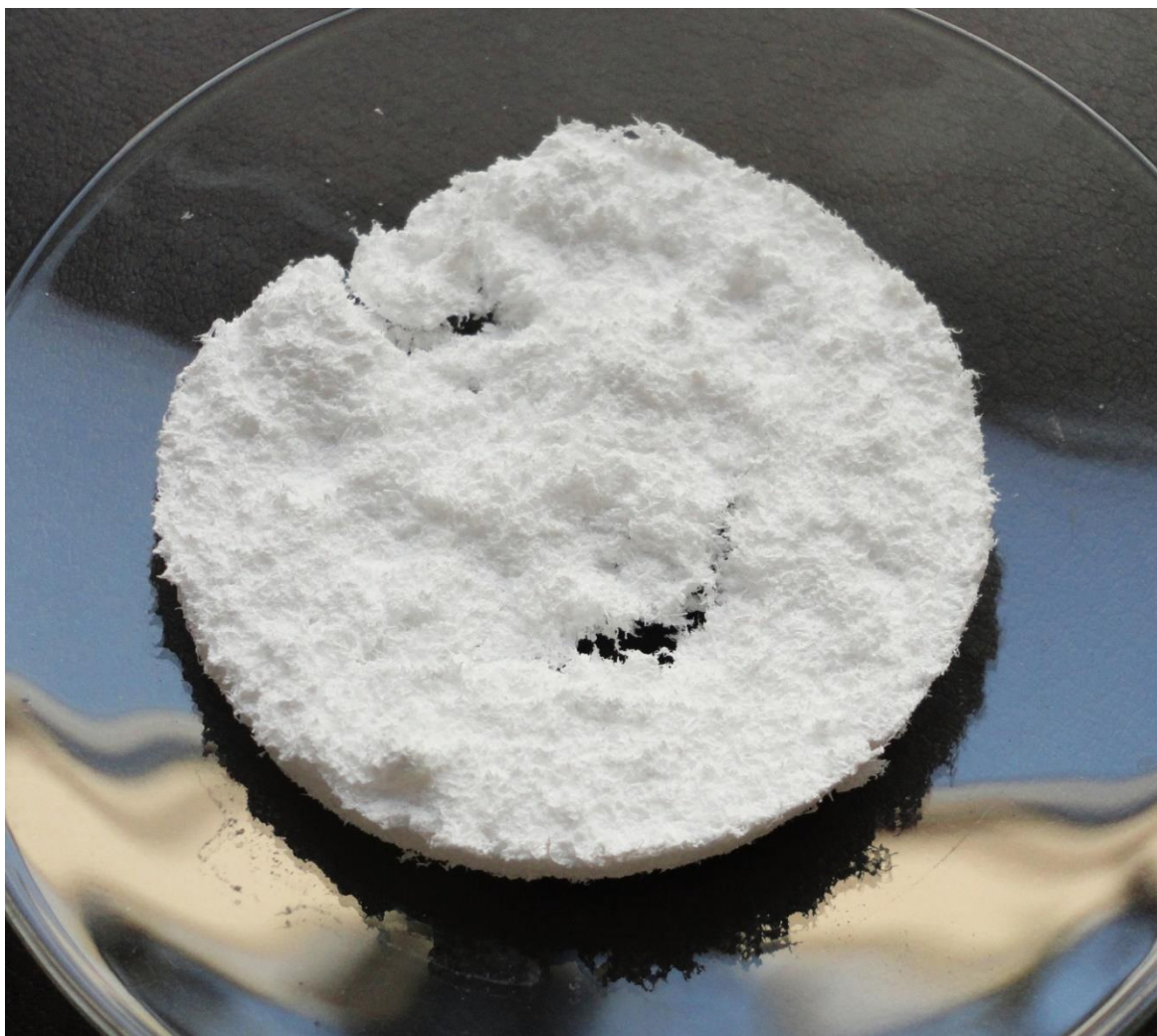
Nejprve bylo třeba přečistit L-laktid. Toho bylo docíleno jeho rekrystalizací za tepla z toluenu v hmotnostním poměru 1 : 1. Krystaly laktidu byly poté přefiltrovány za sníženého tlaku.

Zkumavky na vzorky byly nejdříve pomocí plynového hořáku nataveny přibližně v polovině, tak, aby vznikl zúžený krček, jenž usnadnil jejich pozdější zatavení. Do každé takto připravené zkumavky byly poté nadávkovány 4 g laktidu a určené množství katalyzátoru tvořeného cín oktoátem a dekanolem v poměru 1 : 1 v 0,2 ml toluenového roztoku. Zkumavka byla poté napojena na vakuovou linku, přes niž byl vzduch cyklickým odsáváním a promýváním dusíkem odstraněn (3 cykly). Poté byla zkumavka (stále napojená na vakuovou linku) v místě zúžení zatavena. Takto připravené zatavené zkumavky byly vloženy do termostatovaného hliníkového termobloku, kde byly ponechány k polymeraci za určené teploty a po určitou dobu. Odchylka od zvolené teploty nepřesáhla $\pm 0,5$ °C.



Obr. 13 *Hliníkový termoblok vyhříváný elektrickým vařičem s předřazeným regulátorem teploty.*

Po skončení polymerace byla každá zkumavka krátce zahřáta nad plynovým hořákem (aby polymer v okolí skla změknl) a poté byl zatavený vršek zkumavky opatrně odlomen a zkumavka roztříštěna. Polymer byl i se střepy nalepenými na povrchu vložen do lahvičky obsahující 60 ml chloroformu, kde se zhruba po jednom dni samovolně rozpustil. Výsledný roztok polymeru byl opatrně dekantován do kádinky obsahující 120 ml ethanolu, kde byl vysrážen a homogenizován pomocí ručního homogenizátoru. Směs byla poté přefiltrována za sníženého tlaku, ponechána k usušení a zatavena do plastového obalu.



Obr. 14 *Usušený a přefiltrovaný vzorek polylaktidu.*

3.3 Analytické metody

3.3.1 Viskozimetrie

Pro stanovení střední molekulové viskozitní hmotnosti (označováno zkratkou \bar{M}_v) zde bylo použito měření kinematické viskozity pomocí Ubbelohdeho viskozimetru (viz Obr. 15). Tento viskozimetr byl uzavřen ve válcové nádobě opatřené termostatem pro udržení konstantní teploty $30 \pm 0,05$ °C.

Pro viskozimetrii bylo třeba z každého vzorku připravit roztok o známé koncentraci. Zvolená koncentrace byla $0,5 \text{ g} \cdot \text{dl}^{-1}$. Od každého vzorku bylo tedy odváženo 0,1 g a rozpuštěno v 20 ml chloroformu.

Stanovení střední molekulové hmotnosti pomocí Ubbelohdeho viskozimetru spočívá v měření poměru časů, za který odteče oblastí mezi ryskami roztok polymeru, a časem, za který proteče čisté rozpouštědlo. Tento poměr je při malých koncentracích polymeru totožný s hodnotou relativní viskozity vzorku.



Obr. 15 Ubbelohdeho viskozimetr v termostatované vodní lázni.

Měření průtokových časů bylo opakováno, dokud nebylo dosaženo tří výsledků, které se lišily odchylkou maximálně 0,2 s. Následně byl použit aritmetický průměr těchto tří hodnot. Hodnoty výrazně přesahující průměrnou hodnotu byly zanedbány, neboť bylo zřejmé, že šlo o chybu způsobenou neznámou nečistotou.

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro nalezení optimálních podmínek pro polymeraci laktidu byla otestována závislost molekulové hmotnosti na těchto třech proměnných: koncentrace katalyzátoru, teplota a délka polymerace. Koncentrace katalyzátoru byla testována jako první, neboť lze předpokládat, že výsledek ovlivní nejvíce. Jako druhá byla otestována teplota, jako třetí čas (zde pořadí experimentů nehraje významnou roli).

Pro zjištění molekulové hmotnosti byla použita viskozimetrie, konkrétně měření Ubbelohdeho viskozimetrem. Tato metoda vyžaduje znalost několika konstant, konkrétně Schultz-Blaschkovu konstantu k_{SB} a Mark-Houwinkovy parametry K_θ a a . Dle studie [44] byly tyto hodnoty pro chloroform a pro 30 °C určeny následovně: $k_{SB} = 0,302$; $K_\theta = 0,013 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$; $a = 0,759$.

Do rovnice (9) byl dosazen čas, za který protekl vzorek polymeru, čas, za který protekl čistý chloroform, koncentrace vzorku $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ a Schultz-Blaschkova konstanta. Výsledné limitní viskozitní číslo bylo poté dosazeno do Mark-Houwinkovy rovnice (8), z té byla vyjádřena střední viskozitní molekulová hmotnost, jež byla následně za znalosti Mark-Houwinkových konstant dopočítána.

Rozsah teplot, časů a koncentrací se v literatuře různí, pro pokusy byly zvoleny rozsahy nejčastěji zmiňované u popisů průmyslové výroby laktidu. Hodnoty zvolené pro první sérii pokusů byly ty, jež byly přibližně uprostřed těchto zmiňovaných hodnot. Podmínky v průmyslové výrobě polylaktidu jsou charakterizovány relativně krátkým polymeračním časem a relativně vysokou teplotou, často i vyšší teplotou a nižším časem, než které jsou použity u těchto experimentů. Důvodem zvolení o něco nižších teplot a vyšších časů bylo, že v těchto pokusech není kladen takový důraz na rychlost výroby polylaktidu, ale spíše na vytvoření polylaktidu o vysoké molekulové hmotnosti a dobré optické čistotě.

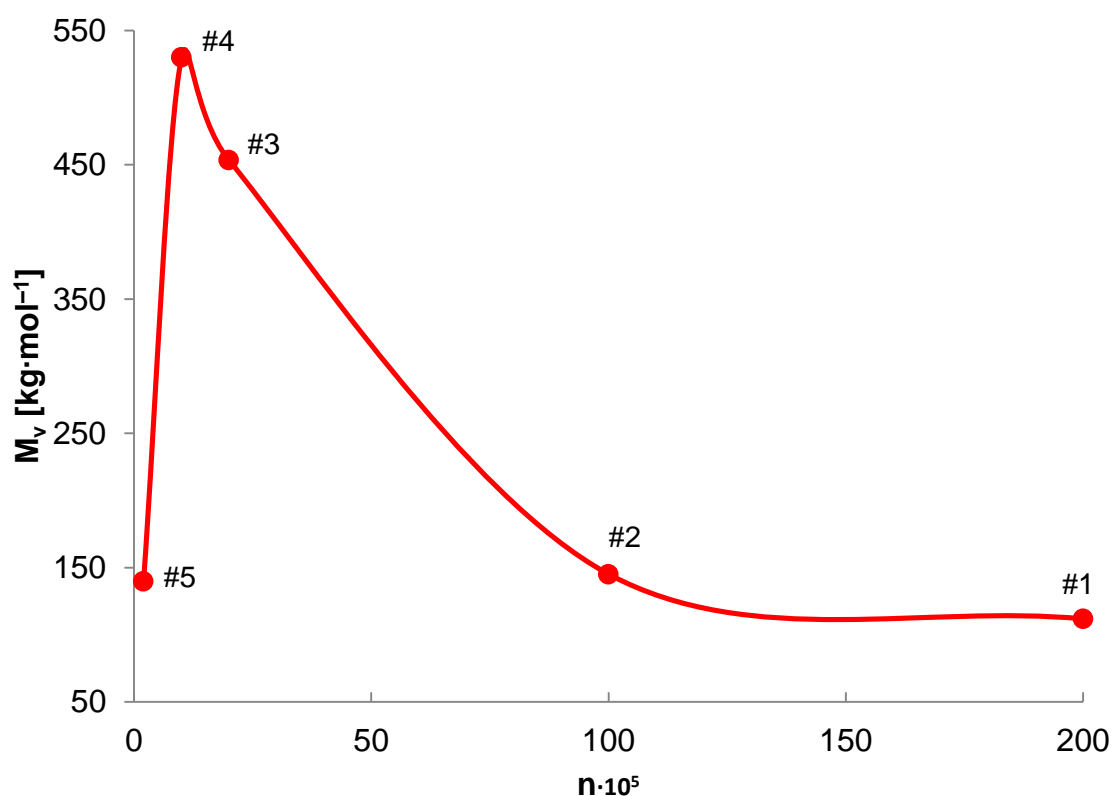
4.1 Závislost molekulové hmotnosti na koncentraci katalyzátoru

V prvním setu byl testován vliv koncentrace katalyzátoru na molekulovou hmotnost. Bylo provedeno pět pokusů. Koncentrace je zde vyjádřena molárním zlomkem katalyzátoru ku monomeru. Výsledné molekulové hmotnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 4 Dosažená molekulová hmotnost polymeru v závislosti na poměru koncentrací katalyzátor/monomer.

Vzorek #	$n \cdot 10^5$	T [°C]	t_p [min]	η_{sp}	\bar{M}_v [g·mol ⁻¹]
1	200	160	180	0,4726	112 000
2	100			0,5947	145 000
3	20			1,875	453 500
4	10			2,272	540 000
5	2			0,5749	140 000

kde: n = poměr koncentrací katalyzátor/monomer; T = teplota polymerace; t_p = doba polymerace, η_{sp} = specifická viskozita, \bar{M}_v = střední viskozitní molekulová hmotnost.



Graf 1 Závislost dosažené molekulové hmotnosti polymeru na poměru koncentrací katalyzátoru ku monomeru (čísla vzorků viz Tab. 4).

Z Grafu 1 lze vyčíst, že nejvyšší molekulové hmotnosti dosáhl polymer, v němž byl molární poměr koncentrací katalyzátor/monomer $1 \cdot 10^{-4}$ (#4). U prvních dvou pokusů, tedy u koncentračních poměrů $2 \cdot 10^{-3}$ (#1) a zejména $1 \cdot 10^{-3}$ (#2) lze předpokládat, že příliš vysoká koncentrace katalyzátoru způsobila vznik mnoha růstových center, což mělo za následek

vznik velkého množství řetězců o malé molekulové hmotnosti, pravděpodobně kvůli přenosu. U vzorku s molárním poměrem koncentrací katalyzátor/monomer $2 \cdot 10^{-4}$ (#5) lze naopak předpokládat nedostatečnou koncentraci katalyzátoru pro polymeraci během zvolené reakční doby, vznikl tedy pravděpodobně polymer s vysokou molekulovou hmotností, ale malým stupněm konverze.



Obr. 16 Foto vzorků PLA s různou koncentrací katalyzátoru (klesající koncentrace katalyzátoru zleva doprava).

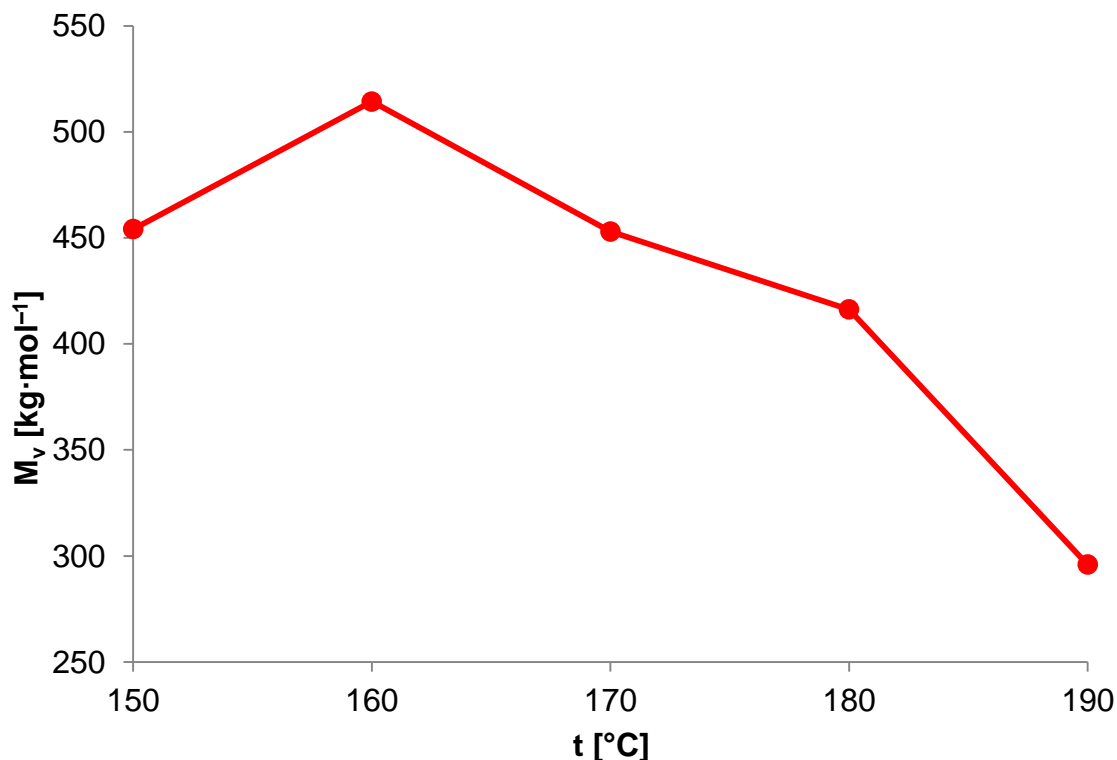
4.2 Závislost molekulové hmotnosti na teplotě polymerace

Zvolený rozsah teplot byl 150 – 190 °C. Na základě výsledků z předchozího experimentu byl zvolen poměr koncentrací katalyzátor/monomer $1 \cdot 10^{-4}$. Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 5 Dosažená molekulová hmotnost polymeru v závislosti na teplotě polymerace.

Vzorek #	T [°C]	$n \cdot 10^5$	t_p [min]	η_{sp}	\bar{M}_v [g·mol ⁻¹]
1	150	10	180	117,73	454 000
2	160			130,37	514 500
3	170			112,64	453 000
4	180			110,31	416 500
5	190			88,88	296 000

kde: n = poměr koncentrací katalyzátor/monomer; T = teplota polymerace; t_p = doba polymerace, η_{sp} = specifická viskozita, \bar{M}_v = střední viskozitní molekulová hmotnost.



Graf 2 Závislost dosažené molekulové hmotnosti polymeru na teplotě polymerace.

Z Grafu 2 je patrné, že polymer s nejvyšší molekulovou hmotností vznikl při teplotě polymerace 160 °C. Při nižší teplotě lze předpokládat, že polymerace probíhala příliš pomalu, a neproběhla tedy do vysoké konverze. Zřejmým důvodem je vyšší viskozita taveniny, jež zpomaluje rychlost difuze monomeru. Při vyšší teplotě lze naopak předpokládat vliv termodegradace polymeru, což naznačuje i žluté zbarvení viditelné na Obr. 17, kde jde vidět, že sytost zbarvení s teplotou polymerace významně vzrůstá.



Obr. 17 Foto vzorků PLA polymerovaných při uvedené polymerační teplotě.

4.3 Závislost molekulové hmotnosti na délce polymerace

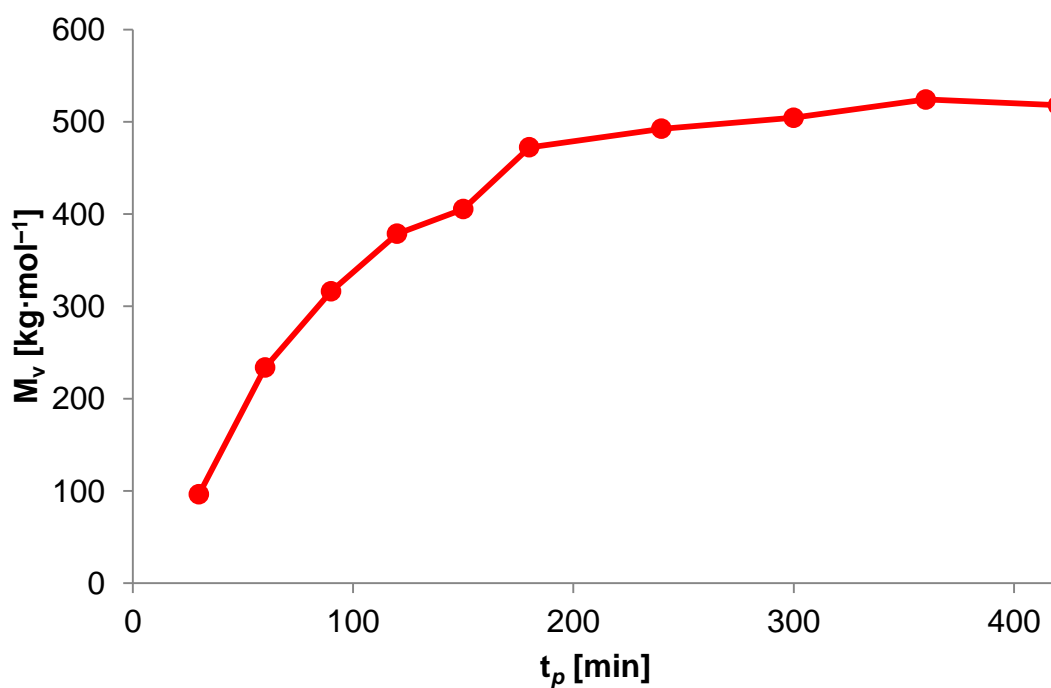
V poslední sérii vzorků byl testován vliv délky polymerace na molekulovou hmotnost. Zvolený rozsah délek polymerace byl 0,5 – 7 hodin. Na základě předchozích experimentů byla zvolena polymerizační teplota 160 °C a poměr koncentrací katalyzátor/monomer $1 \cdot 10^{-4}$.

Doby polymerace při průmyslové výrobě bývají běžně kratší (např. 1 hodina), zatímco laboratorní doby bývají i v řádu dnů, aby bylo dosaženo vysokého stupně konverze při co nejvyšší optické čistotě polymeru. Jak již bylo řečeno v úvodu, záměrem bylo přiblížit se co možná nejlépe průmyslovým podmínkám, byly tedy zvoleny reakční doby maximálně v řádu několika hodin. Výsledné molekulové hmotnosti jsou uvedeny v následující tabulce.

Tab. 6 Molekulová hmotnost polymeru v závislosti na reakční době.

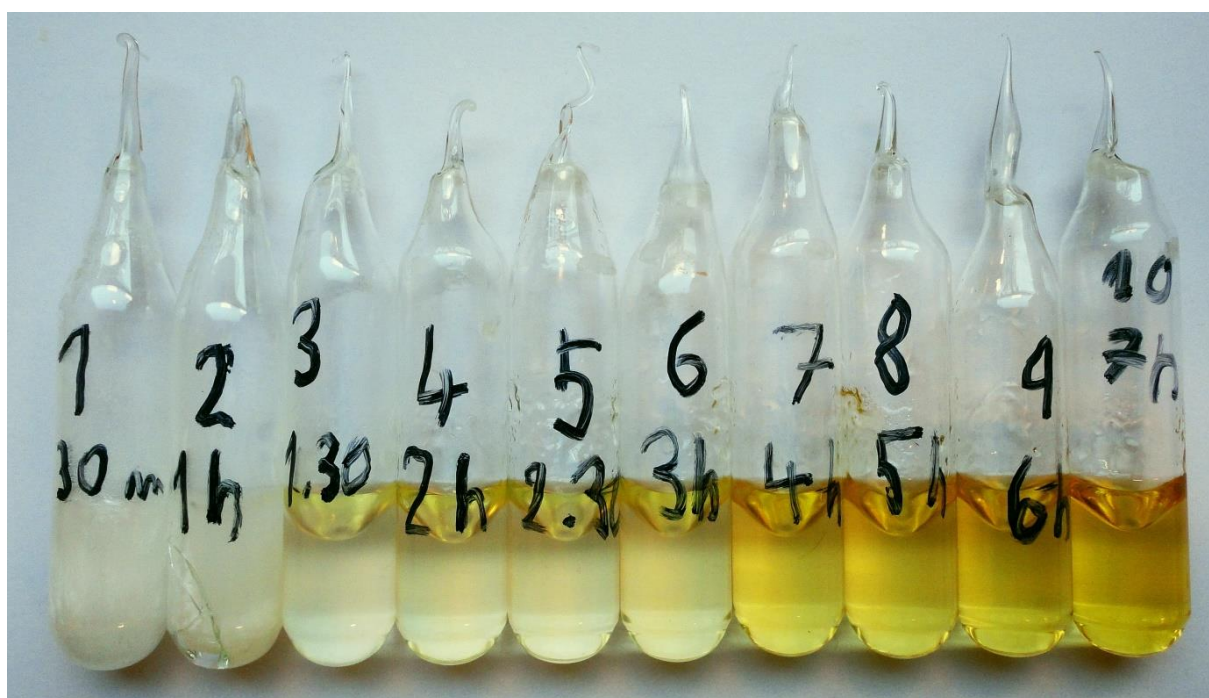
Vzorek #	t_p [min]	$n \cdot 10^5$	T [°C]	η_{sp}	\bar{M}_v [g·mol ⁻¹]
1	30	10	160	0,4518	106 000
2	60			1,017	257 000
3	90			1,390	348 000
4	120			1,697	416 500
5	150			1,838	446 000
6	180			1,968	472 000
7	240			2,071	492 000
8	300			2,134	504 500
9	360			2,240	524 000
10	420			2,207	518 000

kde: n = poměr koncentrací katalyzátor/monomer; T = teplota polymerace; t_p = doba polymerace, η_{sp} = specifická viskozita, \bar{M}_v = střední viskozitní molekulová hmotnost.

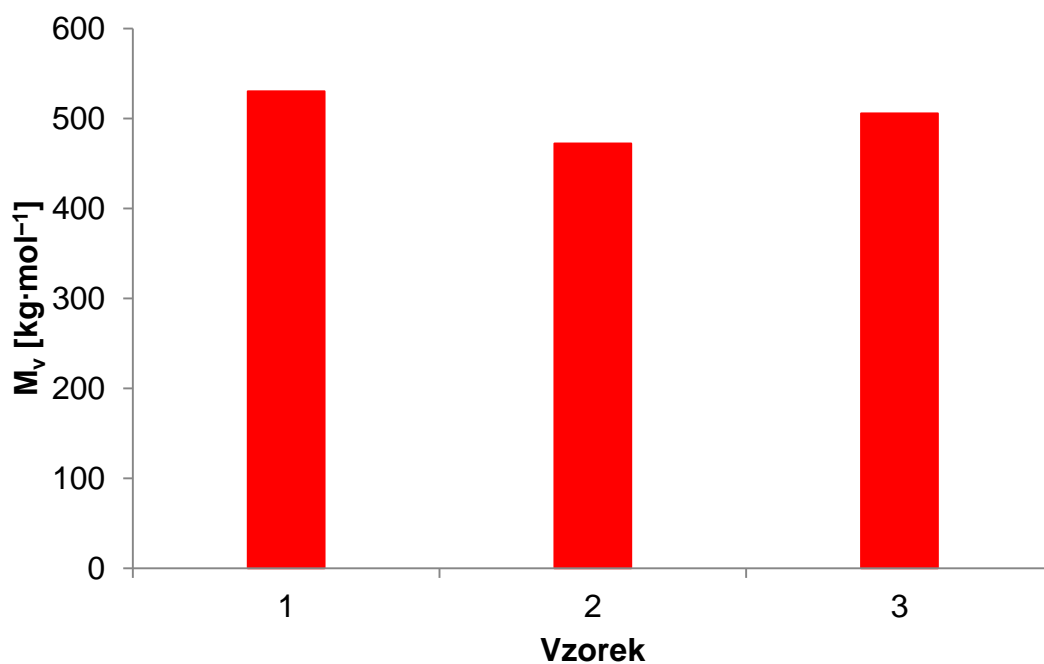


Graf 3 Závislost dosažené molekulové hmotnosti na reakční době.

Z Grafu 3 lze vyčíst, že zhruba po třech hodinách je již nárůst \bar{M}_v zanedbatelný a blíží se limitní hodnotě, která je s vysokou pravděpodobností závislá na koncentraci katalyzátoru. Degradace polymeru se zde dosti významně projevuje, jak je zřejmé z Obr. 18 podle vzrůstajícího žlutého zbarvení. Vzhledem k faktu, že molekulová hmotnost s časem nijak výrazně neklesá, lze předpokládat, že štěpení probíhá blízko konců řetězců, a molekulovou hmotnost tedy nijak výrazně neovlivňuje. Přesto však lze říci, že vzhledem ke zvyšující se míře degradace by doba delší než 7 hodin již nebyla za daných podmínek vhodná. Při době polymerace nižší než 2 hodiny lze naopak ve vzorcích pozorovat krystalky nezpolymerovaného laktidu, z čehož lze usoudit, že je za daných podmínek vhodné ponechat polymeraci minimálně dvě hodiny.



Obr. 18 Foto vzorků PLA polymerovaných při daných reakčních dobách.



Graf 4 Opakovatelnost výsledku polymerace.

Pro tři opakování experimentu za stejných podmínek (koncentrační poměr katalyzátor/monomer $1 \cdot 10^{-4}$, teplota 160 °C, doba polymerace 3 hodiny) bylo dosaženo dobré opakovatelnosti výsledné molekulové hmotnosti. Průměrná hodnota \bar{M}_v činila $505\,500 \pm 24\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5. NÁVRH DALŠÍHO POSTUPU

Jednotlivé experimenty nemohly být pro vysokou časovou náročnost opakovány (s výjimkou nalezených optimálních podmínek), což může vnášet chybu do výsledků. Proto navrhuji se do budoucna zaměřit na prověření spolehlivosti výsledku opakovaným měřením. Dále by bylo vhodné identifikovat příčinu žloutnutí polymeru a fotometricky sledovat závislost žloutnutí na koncentraci, teplotě a délce polymerace.

Další rozvoj metody by měl spočívat v provedení experimentů ve větších objemech, např. v řádu několika kilogramů, kde by již bylo třeba řešit také inženýrskou problematiku, např. odvod reakčního tepla a míchání taveniny.

Konverze spotřeby monomeru nebyla během těchto experimentů měřena. Důvodem byl obsah skla v roztocích polymeru, jenž by způsobil chybu při vážení a znemožňoval kvantitativní převod roztoku polymeru do ethanolu. Proto je do budoucna vhodné navrhnout metodu, která by měření konverze spotřeby monomeru umožňovala, například stanovením koncentrace laktidu ve vzorku surového polymeru.

Pro další charakterizaci připravených polymerů je dále nutné stanovit např. distribuci molekulových hmotností, T_g , T_m , krystalinitu a optickou čistotu polymeru.

6. ZÁVĚR

Cílem této práce bylo experimentálně ověřit možnost polymerace laktidů v tavenině. Tohoto cíle bylo dosaženo, neboť polylaktid zde prokazatelně vznikl. Pro nalezení co nejoptimálnějších podmínek pro polymeraci byly sledovány závislosti molekulové hmotnosti na poměru koncentrací katalyzátor/monomer, teplotě polymerace a době polymerace. Měřením střední molekulové viskozitní hmotnosti pomocí viskozimetrie bylo zjištěno, že nejvyšších molekulových hmotností bylo dosaženo při koncentračním poměru katalyzátor/monomer $1 \cdot 10^{-4}$ a teplotě 160 °C. Pro třikrát opakovanou polymeraci při těchto optimálních podmínkách a době polymerace 3 hodiny byla dosažena průměrná molekulová hmotnost $505\,500 \pm 24\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. S ohledem na molekulovou hmotnost komerčně dostupného polylaktidu ($200\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) lze říci, že dosažená molekulová hmotnost se jeví pro dosavadní komerční výrobu až zbytečně vysoká, neboť tavenina má příliš velkou viskozitu při zpracování například extruzí. Z grafu závislosti molekulové hmotnosti na době polymerace lze říci, že pro dosažení \bar{M}_v dostačující pro většinu současných aplikací by stačilo vzorek polymerovat po dobu jedné hodiny.

Přestože měly vzorky po polymeraci různě výrazné žluté zabarvení, během srážení do ethanolu přecházelo žluté zbarvení do srážedla a získané polymery byly bezbarvé. To poukazuje na nízkomolekulární charakter složky způsobující žluté zabarvení polymeru. Vzhledem ke zvoleným podmínkám (krátká doba polymerace a nízká teplota) lze předpokládat, že výsledný polymer měl vysokou optickou čistotu, a zde uvedené metody a podmínky jsou vhodné pro přípravu vysoce čistých polylaktidů pro výzkumné účely a speciální aplikace.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization* [online]. 2004, **2004**(2) [cit. 2016-04-12]. ISSN 0717-3458. Dostupné z: <http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v7n2-7/520>
- [2] *Biochemické pojmy - výkladový slovník*. VŠCHT Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-669-2. Dostupné také z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=main.obsah
- [3] SVOBODA, Jiří. *Organická chemie I*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0561-7.
- [4] AURAS, Rafael. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [5] *Lactic acid properties, applications and production: A review* [online]. 2013, **2013**(30) [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224412002683>
- [6] AZAPAGIC, Adisa., Slobodan. PERDAN a R. CLIFT. *Sustainable development in practice: case studies for engineers and scientists*. Hoboken, NJ: John Wiley, c2004. ISBN 04-708-5609-2.
- [7] KOTZAMANIDIS, Ch., T. ROUKAS a G. SKARACIS. Optimization of lactic acid production from beet molasses by *Lactobacillus delbrueckii* NCIMB 8130. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* [online]. New York: Kluwer Academic Publishers-Plenum Publishers, 0207n. 1., **18**(5), 441-448 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1023/A:1015523126741. ISSN 09593993.
- [8] ALVAREZ, M.M., E.J. AGUIRRE-EZKAURIATZA, A. RAMÍREZ-MEDRANO a Á. RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ. Kinetic analysis and mathematical modeling of growth and lactic acid production of *Lactobacillus casei* var. *rhamnosus* in milk whey. *Journal of Dairy Science* [online]. Elsevier Inc, 1012, **93**(12), 5552-5560 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.3168/jds.2010-3116. ISSN 00220302.
- [9] VINK, Erwin T.H., Karl R. RÁBAGO, David A. GLASSNER a Patrick R. GRUBER. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability* [online]. Elsevier Ltd, 2003, **80**(3), 403-419 [cit. 2016-05-04]. DOI: 10.1016/S0141-3910(02)00372-5. ISSN 01413910.
- [10] MASSOUD, Mona I. a Amal M. ABD EL-RAZEK. Suitability of *Sorghum bicolor* L. stalks and grains for bioproduction of ethanol. *Annals of Agricultural Sciences* [online]. Elsevier B.V, 1112, **56**(2), 83-87 [cit. 2016-05-02]. DOI: 10.1016/j.aosas.2011.07.004. ISSN 05701783.
- [11] THIEME, Georg. RÖMPP. In: *Thieme* [online]. Georg Thieme Verlag KG, 2016 [cit. 2016-04-12]. Dostupné z: <https://roempp.thieme.de>

- [12]PELOUZE, Théophile-Jules, E. FREMY a Edmund C. EVANS. *General notions of chemistry*. Philadelphia: J. B. Lippincott & co., 1854.
- [13]*Manufacture of lactid*. US1095205 A. Přihlášeno 15. 5. 1913.
- [14]YOO, Dong, Dukjoon KIM a Doo LEE. Synthesis of lactide from oligomeric PLA: Effects of temperature, pressure, and catalyst. *Macromolecular Research* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 0610, **14**(5), 510-516 [cit. 2016-04-14]. DOI: 10.1007/BF03218717. ISSN 15985032.
- [15]*Melt-stable amorphous lactide polymer film and process for manufacture thereof*. US5798436 A.
- [16]*Melt-stable lactide polymer composition and process for manufacture thereof*. US5338822 A.
- [17]*Catalyst for direct conversion of esters of lactic acid to lactide and the method for producing lactide using the same*. US8258317 B2. Přihlášeno 4. září 2012.
- [18]ZHANG, Wang-Xi a Yan-Zhi WANG. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLY(LACTIC ACID) AND ITS RESULTANT FIBERS. *Chinese Journal of Polymer Science* [online]. 2008, **26**(04), 425 [cit. 2016-04-14]. DOI: 10.1142/S0256767908003096. ISSN 02567679. Dostupné z: <http://web.b.ebscohost.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/ehost/pdfviewer/pdfviewer?sid=76b66cf5-be4e-4ae3-8a79-059327c292c5%40sessionmgr104&vid=1&hid=116>
- [19]XIAO, Lin, Bo WANG, Guang YANG a Mario GAUTHIER. Poly(Lactic Acid)-Based Biomaterials: Synthesis, Modification and Applications. In: *Biomedical Science, Engineering and Technology*. InTech, 2012-01-20. ISBN 978-953-307-471-9. DOI: 10.5772/23927. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/biomedical-science-engineering-and-technology/poly-lactic-acid-based-biomaterials-synthesis-modification-and-applications>
- [20]GARLOTTA, Donald. A Literature Review of Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2001, 9, 2, p. 63-84. ISSN 1572-8900.
- [21]STERIC ARRANGEMENT IN POLYMERS (TACTICITY). *Polymer Properties Database* [online]. Crow, 2015 [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Tacticity.html>
- [22]AUTHOR MCGRAW-HILL, Editors. *Mcgraw-hill Encyclopedia of Science and Technology: [20 VOL SET] (McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology)*. 11th ed. New York, USA: McGraw Hill, 2012. ISBN 978-007-1792-738.
- [23]GUPTA, A. P. a Vimal KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* [online]. 2007, **2007**(10), 4053-4074 [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222820081_Gupta_A_P_Kumar_V_New_emerging_trends_in_synthetic_biodegradable_polymers_Polylactide_a_critique_Eur_Polym_J_43_4053-4074

- [24] STEINBÜCHEL, A. a M. HOFRICHTER. *Biopolymers*. Chichester: Wiley-VCH, 2003. ISBN 35-273-0230-1.
- [25] *Natural Fibers, Biopolymers, and Their Biocomposites*. London: CRC Press, 2005, s. 528–569. ISBN 9780203508206.
- [26] *Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe*. Sevilla, Spain: DG JRC, 2005. ISBN 92-79-01230-4.
- [27] *NatureWorks* [online]. Nebraska, USA: NatureWorks LLC, 2016 [cit. 2016-04-25]. Dostupné z: <http://www.natureworksllc.com/>
- [28] *Vysoké učení technické v Brně* [online]. Brno: VUTBr, <https://www.vutbr.cz/> [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: <https://moodle.vutbr.cz/mod/book/view.php?id=5433&chapterid=176>
- [29] Stanovení viskozity roztoků – teoretická část. *VŠCHT v Praze* [online]. Praha [cit. 2016-05-04]. Dostupné z: www.vscht.cz
- [30] KAPLAN, Edited by David L. *Biopolymers from Renewable Resources* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, s. 367-411 [cit. 2016-04-26]. ISBN 9783662036808
- [31] ALBERTSSON, A. C. a I. K. VARMA. Aliphatic polyesters. *Biopolymers*. 2002, **2002**(4), 25.
- [32] SONG, Fangchao a Linbo WU. Synthesis of high molecular weight poly(L-lactic acid) via melt/solid polycondensation: Intensification of dehydration and oligomerization during melt polycondensation. *Journal of Applied Polymer Science*. 2011, **120**(5), 2780-2785. DOI: 10.1002/app.33182. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.33182>
- [33] BELGACEM, Mohamed Naceur. a Alessandro. GANDINI. *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. 1st ed. Boston: Elsevier, 2008. ISBN 978-008-0453-163.
- [34] *Handbook of ring-opening polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH, c2009. ISBN 978-3-527-31953-4.
- [35] ALBERTSSON, Ann-Christine a Indra K VARMA. Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules* [online]. 2003, **4**(6), 1466 [cit. 2016-04-27]. ISSN 15257797.
- [36] COULEMBIER, Olivier, Philippe DEGÉE, James L. HEDRICK a Philippe DUBOIS. From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β-malic acid) derivatives. *Progress in Polymer Science* [online]. 2006, **31**(8), 723-747 [cit. 2016-04-27]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.08.004. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0079670006000712>

- [37] MECERREYES, David, Robert JÉRÔME a Philippe DUBOIS. Novel macromolecular architectures based on aliphatic polyesters: relevance of the "coordination-insertion" ring-opening polymerization. *Novel macromolecular architectures based on aliphatic polyesters: relevance of the "coordination-insertion" ring-opening polymerization* [online]. 1999, **1999**(147), 1-59 [cit. 2016-04-27]. Dostupné z: <http://orbi.ulg.ac.be/handle/2268/4496>
- [38] URUSHIDO, Kunio, Fujiko IWASAKI, Akira MATSUMOTO a Masayoshi OIWA. Polymerization of allyl esters of unsaturated acids, 12. Cyclopolymerization of methyl 2-methylallyl fumarate. *Die Makromolekulare Chemie*. 2003, **187**(4), 711-721. DOI: 10.1002/macp.1986.021870401. ISSN 0025116x. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/macp.1986.021870401>
- [39] Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. *Advances in polymer science*. 2000, **2000**(157), 41-65.
- [40] PORTER, Keith A. *Ring Opening Polymerization of Lactide for The synthesis of Poly (Lactic Acid)*. Illinois, 2006.
- [41] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015 [cit. 2016-04-28]. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 18-497-3879-3. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/chapter/9781782624806-fp011/978-1-78262-480-6/unauth#!divabstract>
- [42] Product Safety Assessment METATIN™ Catalyst S-26 (Stannous Octoate). Dow [online]. [cit. 2016-05-06]. Dostupné z: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_069d/0901b8038069d693.pdf?filepath=productsafety/pdfs/noreg/233-00840.pdf&fromPage=GetDoc
- [43] TOMALA, Libor. *Studium syntézy laktidů z esterů kyseliny mléčné*. Brno, 2015. Diplomová práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Doc. RNDr. Jaroslav Petrůj, CSc.
- [44] DORGAN, John R., Jay JANZEN, Daniel M. KNAUSS, Sukhendu B. HAIT, Bradford R. LIMOGES a Matthew H. HUTCHINSON. Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2005, **43**(21), 3100-3111 [cit. 2016-05-12]. DOI: 10.1002/polb.20577. ISSN 08876266.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

a	Mark-Houwinkova konstanta
ATP	Adenozintrifosfát
c	Koncentrace
Co.	Společnost (z angl. Company)
dv	Vzájemná rychlost
dy	Vzájemná vzdálenost
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
k_{SB}	Schultz-Blaschkova konstanta
K_{θ}	Mark-Houwinkova konstanta
\bar{M}_v	Střední viskozitní molekulová hmotnost
n^{-1}	Molární zlomek
p.a.	Kvalita pro analýzu
PETP	Polyethylentereftalát
PLA	Polylaktid; kyselina polymléčná
PS	Polystyren
ROP	Polymerace s otevíráním kruhu
Sn(Oct)_2	2-ethylhexanoát cínatý
T	Polymerizační teplota
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
t_p	Polymerizační čas
η	Dynamická viskozita
η_r	Relativní viskozita
η_{red}	Redukovaná viskozita
η_{sp}	Specifická viskozita
$[\eta]$	Limitní viskozitní číslo
ν	Kinematická viskozita

9. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 <i>Strukturní vzorec kyseliny mléčné.</i>	8
Obr. 2 <i>Kyselina (D)-(-)-mléčná (vlevo), kyselina (L)-(+)-mléčná (vpravo).</i>	8
Obr. 3 <i>Proces výroby kyseliny mléčné ze škrobu [9].</i>	10
Obr. 4 <i>Tři izomerní formy laktidu [4].</i>	11
Obr. 5 <i>Schéma výroby laktidu termální katalytickou depolymerací oligomeru kyseliny mléčné [4].</i>	13
Obr. 6 <i>Strukturní vzorec PLA.</i>	13
Obr. 7 <i>Schéma přípravy PLA metodou ROP</i>	18
Obr. 8 <i>Schéma aniontového mechanismu polymerace laktidů [35].</i>	19
Obr. 9 <i>Schéma kationtového mechanismu polymerace laktidu [36].</i>	20
Obr. 10 <i>Schéma ROP laktidu za katalýzy organokovovými sloučeninami v přítomnosti nukleofilu [38].</i>	20
Obr. 11 <i>Rovnice vzniku alkoholátového iniciátoru [40].</i>	21
Obr. 12 <i>Schéma ROP laktidu koordinačně-inzerčním mechanismem [41].</i>	21
Obr. 13 <i>Hliníkový termoblok vyhříváný elektrickým vařičem s předřazeným regulátorem teploty.</i>	24
Obr. 14 <i>Usušený a přefiltrovaný vzorek polylaktidu.</i>	25
Obr. 15 <i>Ubbelohdeho viskozimetr v termostatované vodní lázni.</i>	26
Obr. 16 <i>Foto vzorků PLA s různou koncentrací katalyzátoru (klesající koncentrace katalyzátoru zleva doprava).</i>	29
Obr. 17 <i>Foto vzorků PLA polymerovaných při uvedené polymerační teplotě.</i>	31
Obr. 18 <i>Foto vzorků PLA polymerovaných při daných reakčních dobách.</i>	33

10. SEZNAM TABULEK

Tab. 1 <i>Vybrané fyzikální vlastnosti kyseliny mléčné [4].</i>	9
Tab. 2 <i>Vybrané fyzikální vlastnosti všech forem laktidu [4].</i>	12
Tab. 3 <i>Porovnání některých fyzikálních a mechanických vlastností PLA v porovnání s PS a PETP [23].</i>	14
Tab. 4 <i>Dosažená molekulová hmotnost polymeru v závislosti na poměru koncentrací katalyzátor/monomer.</i>	28
Tab. 5 <i>Dosažená molekulová hmotnost polymeru v závislosti na teplotě polymerace.</i>	30
Tab. 6 <i>Molekulová hmotnost polymeru v závislosti na reakční době.</i>	32

11. SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 <i>Závislost dosažené molekulové hmotnosti polymeru na poměru koncentrací katalyzátoru ku monomeru (čísla vzorků viz Tab. 4).</i>	28
Graf 2 <i>Závislost dosažené molekulové hmotnosti polymeru na teplotě polymerace.</i>	30
Graf 3 <i>Závislost dosažené molekulové hmotnosti na reakční době.</i>	32
Graf 4 <i>Opakovatelnost výsledku polymerace.</i>	34